

## 반응형 음이온화제 처리 면직물에 대한 중금속 이온의 흡착특성

김미경 · <sup>1</sup>윤석한 · 김태경\* · 임용진\*\*

한국염색기술연구소 염색연구팀

\*캘리포니아 주립대학 섬유공학과

\*\*경북대학교 공과대학 염색공학과

### The Adsorption Properties of Heavy Metal Ions on to Cotton Fabrics Treated with Reactive Anionic Agent

Mi-Kyung Kim, <sup>1</sup>Seok-Han Yoon, Tae-Kyeong Kim\*, and Yong-Jin Lim\*\*

*Textile Dyeing Research Team, Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea*

*\*Department of Textile and Clothing, University of California, Davis, U.S.A.*

*\*\*Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,*

*Kyungpook National University, Taegu, Korea*

(Received October 25, 2004/Accepted February 17, 2005)

**Abstract**—Cotton fabric was treated with a reactive anionic agent in order to have anionic sites(-SO<sub>3</sub>) on it, which made it possible for the fabric to adsorb various cationic materials.

In this study, the adsorptivity of various heavy metal ions such as Pb(II), Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) on the cotton fabrics treated with anionic agent was examined at the various conditions; concentrations of heavy metal ions, pHs of solution, reaction time and temperature.

As a result, the adsorptivity of the heavy metal ions on the cotton fabrics treated with the anionic agent was highly increased comparing to that of untreated cotton fabrics. The order of the adsorptivity was as follows : Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) ≥ Ni(II) ≥ Co(II) > Cr(III) ≫ Cr(VI).

The adsorption amounts of most heavy metal ions were increased in weak alkaline conditions and were reached to an adsorption equilibrium within 10~30 minutes. The maximum adsorption ratios of Pb(II) and Cd(II) were respectively 99% and 80% of the initial concentration of heavy metal ions.

Therefore the anionized cotton fabrics seem to be utilized as an adsorption fabrics for the removal of heavy metal ions in the waste water.

**Keywords** : Cotton fabric, Anionic agent, Heavy metal ion, Cationic ion, Waste water

### 1. 서 론

오늘날 전세계적으로 급속한 산업화와 도시화에 따른 생산활동의 다양화 및 경제규모의 확대 등으로 인하여 환경오염물질의 종류와 양이 계속 증가하고 있는 추세이다. 이러한 오염원들로부터 토양

및 강이나 하천 등의 수질이 심각하게 오염되고 있으며 특히, 중금속 성분은 수질오염의 주요원인이 되고 있다. 중금속은 독성이 매우 커서 소량으로도 인체에 치명적인 영향을 미칠 뿐만 아니라 생물체에 농축되어 심각한 질병을 유발시킬 수 있으므로 최근에 이러한 환경문제가 큰 관심사로 대두되고 있다<sup>1,2)</sup>. 이와 관련하여 오염된 수질 중의 중금속 처리를 위하여 물리화학적 또는 생물학적인 중금

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3730 ; Fax. : +82-53-350-3734 ; e-mail : seokhan@hanmail.net

속 제거방법의 개발 및 개선에 관한 연구<sup>3-19)</sup>가 많이 이루어지고 있다.

폐수 중의 중금속 성분을 제거하는 보편적인 방법은 수산화물을 이용한 응집침전법, 흡착법 또는 이온교환수지법 등이 있다. 이 중에서 작업의 용이성과 경제성 등의 이유로 수산화물 침전이 가장 일반적으로 이용되고 있으나 유독성의 슬러지량이 현저하게 많아지는 단점이 있다<sup>3)</sup>. 이온교환법 또는 흡착법으로 사용되는 이온교환수지<sup>4-5)</sup>, 킬레이트<sup>6)</sup>, 활성탄 및 제올라이트<sup>7)</sup> 등은 이온교환 반응성 및 다공질의 특성으로 인하여 유기물 흡착능이 우수하여 폐수 중의 유기성 오염물질과 중금속 등의 제거에 주로 이용되고 있다. 그러나 처리효율이 높음에도 불구하고 재료 및 처리비용 등이 고가이므로 일반적으로 대량소비가 되지 않고 있으며 화학약품의 사용 등으로 2차 오염의 원인으로 대두되기도 한다.

이러한 대안으로 수중의 중금속을 제거하기 위하여 생물흡착공정법 및 생물질 재료를 이용한 흡착법이 제시<sup>8-13)</sup>되고 있다. 생물흡착법<sup>8-9)</sup>은 음이온으로 하전된 미생물 자체의 특성을 가지는 생물체를 이용하여 물리, 화학적으로 중금속 물질 등을 제거하는 방법으로서, 중금속이 고농도일 경우에는 생물체에 과량 흡수되어 생물체 대사작용이 파괴되므로 그 기능을 유지할 수 없는 등 여러 환경적 요인들에 의해서 크게 영향을 받으므로 중금속 제거에 한계가 있다. 국내자원의 폐기물의 재활용이라는 측면에서 시도되고 있는 동·식물질인 패각류<sup>10)</sup>, 키토산<sup>11-12)</sup>, 그리고 수피<sup>13)</sup> 등의 생물질 재료를 흡착체로 이용하여 수중의 중금속을 제거하는 방법 또한 수중에서 부산물질 발생 및 처리 후 회수 등의 어려움으로 실용적인 활용이 전무한 실정이다.

근래에는 폐수 중의 유해중금속 물질을 제거함에 있어서 이러한 문제점을 개선하기 위하여 섬유를 이용한 중금속 흡착체의 개발에 관한 다양한 연구<sup>14-19)</sup>가 이루어지고 있다. 섬유는 비표면적이 클 뿐만 아니라 다른 물질에 비하여 수중에서 안정성 및 내구성이 우수하고 체적변화가 거의 없으며, 회수가 용이하여 섬유의 개질을 통한 그 유용성이 기대되고 있다<sup>14)</sup>.

그 예로서 합성섬유인 아크릴 섬유에 하이드록실 아민 처리<sup>14)</sup>를 하거나 폴리에스테르 주쇄 내에 공단량체를 도입<sup>15)</sup>하여 용액 중의 중금속 이온의 제거 가능성을 보고한 바 있다. 그러나 아크릴 또

는 폴리에스테르 섬유 등은 합성섬유로서 이러한 섬유들의 사용은 제 2의 환경오염을 야기시킬 수 있을 뿐만 아니라 합성섬유의 개질과정 자체도 비실용적인 경우가 많다는 단점이 있다.

셀룰로오스 섬유의 경우에도 셀룰로오스 섬유를 시아노에틸화 및 아미드옥심화<sup>16)</sup> 하거나 이를 이용한 cellulose xanthate의 제조<sup>17)</sup>, 아민기 또는 시스테인 유도체를 도입<sup>18-19)</sup>하는 등의 섬유 개질을 통하여 각 섬유의 중금속 흡착특성에 관하여 연구된 바 있다. 셀룰로오스 섬유는 화학적으로 안정한 천연고분자 물질로서 사용함에 있어서 부수적인 오염을 거의 발생시키지 않을 뿐만 아니라 화학적 반응성이 우수하고, 원료의 가격이 저렴하다는 등의 잇점이 있어 다양하게 응용되고 있지만 중금속 이온을 흡착시킬 수 있는 관능기를 가지는 섬유로서의 개질을 위해서는 복잡한 작업을 거쳐야 하는 등의 제조상의 어려움<sup>19)</sup>도 무시할 수 없다. 그러므로 천연고분자 물질인 셀룰로오스 섬유를 사용하여 제조가 보다 용이한 중금속 흡착포의 개발이 필요할 것으로 보인다.

한편, 전보<sup>20-21)</sup>에서 디클로로트리아진환을 가지는 음이온화제를 합성한 후, 이를 면직물에 처리함으로써 면직물을 음이온화시키고 카티온 염료 및 베르베린 색소를 사용하여 양이온성 화학물질의 흡착성을 검토한 바 있다. 이러한 음이온화제의 합성 방법은 비교적 간단할 뿐만 아니라 저온상태에서 셀룰로오스 섬유에 용이하게 처리될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 이와 같이 합성된 저온반응형의 음이온화제를 사용하여 셀룰로오스 섬유를 음이온화하였고, 이의 응용으로서 음이온화된 섬유에 대한 양이온성의 중금속 이온의 흡착성을 조사하여 섬유상 또는 직물상의 중금속 흡착포로서의 적용 가능성에 관하여 검토해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

실험에 사용한 면직물은 KS K 0905에 규정된 시험용 표준백포를 사용하였다. 각 중금속 표준용액 제조에 사용된 Lead(II) nitrate, Cadmium nitrate tetrahydrate, Chromium(III) nitrate nonahydrate, Cobalt(II) nitrate hexahydrate, Copper(II) nitrate hydrate, Nickel(II) nitrate hexahydrate의 질산중금속 화합물과 Chromium(VI) oxide는 Aldrich사의 고순도 특급시약을 사용하였고, 음이온화제의 합성에 사용한 Cyanuric

chloride, Sulfanilic acid를 비롯한 그 외 각종 시약들은 시판중인 특급 혹은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

## 2.2. 반응형 음이온화제의 합성<sup>20)</sup>

0.016 mol(1.70g)의 탄산나트륨을 48ml의 증류수에 먼저 용해시키고 여기에 0.03 mol(5.20g)의 sulfanilic acid를 용해시킨다. 이 용액(용액 1)을 0~5°C로 냉각시킨다.

0.03 mol(5.53g)의 cyanuric chloride를 40ml의 아세톤에 용해시키고, 이 용액을 90g의 분쇄된 얼음이 들어있는 90ml의 증류수에 첨가한다. 2N의 염산수 용액 0.6ml를 첨가하여 pH를 1~2로 조절하고 0~5°C로 냉각, 유지시킨다(용액 2).

교반하면서 용액1을 용액2로 천천히 첨가한 후, 20% 탄산나트륨 수용액을 적하하여 pH를 6으로 조절한다. 반응이 진행되면 백색의 고체가 석출되기 시작하며, 0~5°C로 유지하면서 60분간 교반하여 반응을 종결한다. 얻어진 백색의 고체 생성물을 흡인 여과하고 여과지상에 남은 백색 생성물을 소량의 증류수를 사용하여 1차 수세하고, 다시 아세톤으로 수회 세척하여 미반응물을 완전히 제거한다. 여과 수세된 생성물을 실온에서 감압 건조하였으며, 이때 얻어진 생성물은 8.11g으로서 수율은 79%였다.

## 2.3. 면직물에 대한 음이온화제의 처리<sup>21)</sup>

반응형 음이온화제 10% owf를 사용하여, 10g/l의 탄산나트륨과 100g/l의 황산나트륨을 포함하는 욕비 1:20의 처리액 내에서 30°C에서 1시간 동안 처리하였다. 처리한 후 시료는 90°C의 증류수로 10분간 수세한 후, 다시 3회 냉수세하여 미고착 음이온화제를 제거한 후 24시간 진공 건조하여 사용하였다. 음이온화 처리시 사용한 기기는 IR 염색기(Beaker Dyer LABOMAT, Type BFA, Mathis)를 이용하였다.

## 2.4. 중금속 이온의 흡착실험

### 2.4.1. 농도별 중금속 용액 처리

각 중금속 용액의 제조에서 Pb(II), Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II)는 중금속 질산염을, Cr(VI)는 산화크롬 화합물을 사용하였으며, 이들을 탈이온 증류수에 각각 용해하여 1000ppm(mg/l)의 금속표준 용액을 조제한 후 10, 30, 50, 70, 100, 200ppm의 농도로 희석하여 사용하였다. 중금속 처리시에는 음이온

화제 처리된 면직물과 미처리 면직물 각 1g을 욕비 1:25의 각 농도별 중금속 용액에 가하여 진탕항온수조(Pro Thermo Shaker NTS-3100, EYELA)에서 온도 30°C, 120r.p.m.의 교반속도로 60분간 처리하였다.

### 2.4.2. pH별 중금속 용액 처리

탈이온 증류수를 사용하여 1N NaOH과 1N HCl 수용액으로 조절된 pH 3, 5, 7, 9, 11의 각 pH용액 내에서 각 중금속의 농도를 200ppm으로 고정하고, 그 외 처리조건은 실험 2.4.1과 동일한 조건으로 하여 음이온화제 처리된 면직물과 미처리 면직물을 처리하였다.

### 2.4.3. 반응온도 및 반응시간별 중금속 용액처리

중금속 이온의 반응온도별 흡착영향을 알아보기 위하여 음이온화제 처리된 면직물과 미처리 면직물 각 1g을 최적흡착조건의 pH에서 200ppm의 농도로 고정한 욕비 1:25의 각 중금속의 용액 내에 가하여, 처리온도를 30°C~80°C로 변화시켜가며 진탕항온수조에서 120r.p.m.의 교반속도로 60분간 처리하였다.

중금속 이온의 반응시간별 흡착영향은 처리온도 30°C에서 5~60분간 처리시간을 변화시켜가며 다른 조건은 위와 동일하게 하여 처리하였다.

## 2.5. 세탁 전,후 중금속 이온의 흡착량 비교

중금속 흡착 처리가 끝난 각 면직물의 섬유상에 단순 흡착된 중금속의 탈착여부를 알아보기 위하여 실험 2.4.1의 조건으로 농도별로 중금속을 흡착시킨 면직물 각 1g을 KSM 2715 세제와 탈이온 증류수를 사용하여 5g/l로 제조된 세제용액 100ml에 가하여 40°C에서 30분간 소핑처리 후 탈이온 증류수 100ml를 가하여 2회 냉수세하였으며, 그 결과를 수세, 소핑하기 전의 중금속 흡착 면직물의 중금속 흡착경향과 비교하였다.

## 2.6. 중금속 이온의 흡착량 계산

이상의 모든 실험에서 면직물에 대한 중금속 이온의 흡착량은 초기 중금속 용액의 사용량으로부터 처리 후 모든 잔류에 남은 중금속의 양을 뺀 값으로 계산하였으며, 이때 중금속 용액상의 중금속 잔존농도는 일정량의 시료를 취해 0.45µm의 Gelman membrane으로 즉시 여과한 후 Inductively Coupled Plasma spectrometer(Optima 2000DV, Perkin Elmer)를 사용하여 Table 1의 조건으로 측정하였다.

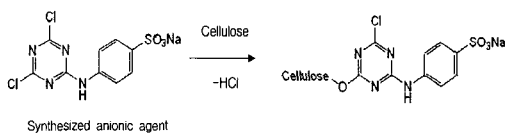
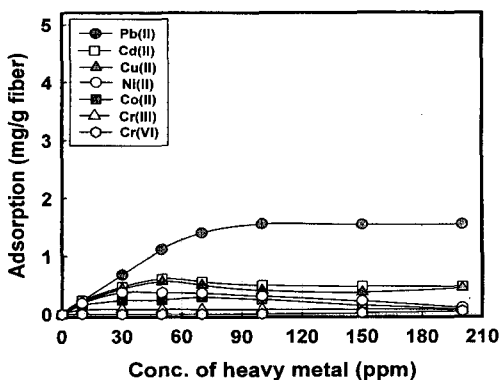
**Table 1.** The Measuring condition of ICP spectrometer

RF frequency	Nebulizer	Nebulizer back pressure	Nebulizer Flow	Wavelength
40.68MHz	cross flow nebulizer	117kPa	0.80 ℓ /min	Pb(II) : 220.4nm, Cd(II) : 228.8nm, Cr(III) : 267.7nm, Co(II) : 228.6nm, Cu(II) : 327.4nm, Ni(II) : 231.6nm, Cr(VI) : 267.7nm

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 합성 음이온화제 처리

Scheme 1은 전보<sup>20)</sup>에서와 마찬가지로 같은 몰수의 sulfanilic acid와 cyanuric chloride를 저온에서 반응시켜 합성된 디클로로트리아진계 반응형 음이온화제의 셀룰로오스 섬유에 대한 반응 메커니즘을 나타낸 것이다. 이 음이온화제는 셀룰로오스와 저온에서도 쉽게 공유결합을 형성함으로써 섬유표면에 견고한 음이온기(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를 다수 부여하고 있으며, 이와 같이 섬유상에 도입된 음이온기는 양이온과 정전기적 인력에 의한 이온결합을 형성할 수 있다. 이로 인해 음이온화시킨 면직물에 대하여 다양한 양이온성 물질들의 결합이 가능할 것이며, 본 연구에서는 전보에 이어 양이온성을 띠는 각종 중금속 물질을 사용하여 각 조건별로 중금속 흡착성

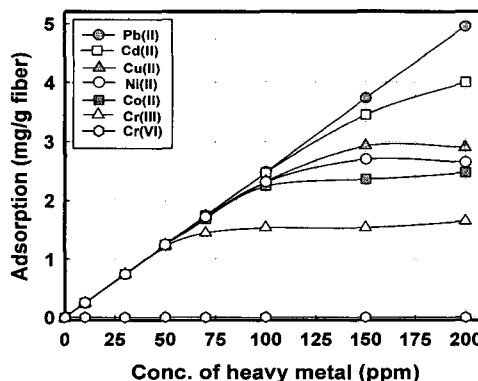
**Scheme 1.** The reaction agent with cellulose fibers.**Fig. 1.** Effect of concentration for the adsorption amount of heavy metal ions on the control cotton.

을 조사하고 셀룰로오스 섬유의 중금속 흡착포로서의 응용성을 검토하였다.

#### 3.2. 중금속 이온의 농도에 따른 흡착특성

Fig.1과 Fig.2는 10, 30, 50, 70, 100, 200ppm의 농도로 각각 제조된 Pb(II), Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) 및 Cr(VI)의 각 중금속 이온 용액 25ml내에서의 합성 음이온화제 미처리 면직물 및 처리 면직물에 대한 중금속 이온의 농도별 단순 흡착량을 나타낸 것이다. 그 결과, 음이온화제를 처리한 면직물은 미처리 면직물에 비하여 전체 농도에서 각 중금속별로 대부분 중금속 이온의 면섬유 g당 흡착량이 크게 증가됨을 알 수 있다.

음이온화제 처리된 면직물의 경우 Pb(II)와 Cd(II)는 200ppm 농도 범위 내에서 중금속 이온의 농도가 높아질수록 흡착량이 지속적으로 증가하고 있으며, 200ppm의 중금속 이온 용액상에서 음이온화제 처리 면직물에 대하여 Pb(II)은 4.95mg/g fiber정도로 가장 높은 흡착량을 나타내며 그 다음으로 Cd(II)이 4.0mg/g fiber의 높은 흡착량을 나타내었다. Cu(II)와 Ni(II)의 경우는 150ppm이상의 농도에서 흡착평형에 도달하여 각각 최대 2.92mg/g fiber와 2.70mg/g fiber의 흡착량을 보이고 있으며, Co

**Fig. 2.** Effect of concentration for the adsorption amount of heavy metal ions on the anionic agent treated cotton.

(II)와 Cr(III)은 100ppm이상에서 거의 평형에 도달하고 있어 Co(II)는 2.47mg/g fiber, Cr(III)의 경우는 다른 금속 이온들에 비하여 흡착량이 다소 낮은 1.65mg/g fiber의 평형 흡착량을 나타내고 있다.

음이온화제 미처리된 면직물의 경우는 처리된 면직물에 비하여 전체적으로 중금속의 절대 흡착량은 아주 적으나 대부분 중금속 이온의 농도가 증가할수록 흡착량이 다소 증가하고 있다. Pb(II)을 제외한 나머지 중금속 이온들은 50ppm이상에서 거의 흡착평형에 도달하지만 매우 낮은 흡착량을 보이고 있는데, 음이온화제 미처리된 면직물의 이러한 약간의 흡착능은 주로 섬유상의 물리적 표면 흡착에 의한 것으로 판단된다. Pb(II)의 경우는 미처리 면직물에 대한 흡착량이 다른 중금속들에 비하여 상대적으로 높게 나타나고 있다. 이러한 결과를 각 중금속의 분자량과 연관지어 설명하면, Pb의 분자량은 207.2로써 나머지 다른 금속들에 비하여 분자량이 가장 크기 때문에 다른 금속과 비교하여 섬유상에 단순 흡착된 분자수가 비슷해도 절대 흡착량으로 비교할 경우 흡착된 분자수에 비하여 Pb의 흡착 절대량은 더욱 높게 나타난 것으로 여겨진다.

Cr(VI)의 경우는 용액상에서 2가 및 3가의 양이온성을 띠는 다른 중금속 이온과 달리 수용액상에서 주로  $CrO_4^{2-}$  등의 음이온 형태로 존재<sup>22)</sup>하므로 이온반발에 의한 영향으로 음이온화제 처리된 면직물 및 미처리 면직물에 대하여 모든 농도조건에서 섬유상에 거의 흡착되지 않음을 알 수 있다.

이와 같이 면직물에 대한 각 중금속 이온의 흡착량은 다소 차이가 나지만 흡착경향은 Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) ≥ Ni(II) ≥ Co(II) > Cr(III) ≫ Cr(VI) 순으로 나타나고 있다. 이러한 중금속별 흡착량, 즉 용액상에서의 중금속 제거 순서는 대체적으로 피흡착체인 각 중금속의 이온반경에 비례하거나<sup>10,23-24)</sup> 사용된 각 중금속 화합물의 용해도 면을 고려하여 중금속 화합물의 용해도가 클수록 흡착량은 작아진다고 알려져 있는 사실과 대체적으로 일치하였다<sup>25,26)</sup>. 본 연구에 사용된 질산납의 경우 물에 대한 용해도 (g/100g, 25°C)는 56.5g으로서 다른 중금속 화합물인 질산니켈 및 질산코발트 등의 용해도 94.2g과 103.0g에 비하여 상대적으로 낮다<sup>25)</sup>. 이러한 중금속 화합물의 용해도 차이는 각 중금속 이온의 분자량에 따른 요인과 더불어 Pb(II)의 중금속 흡착량이 가장 높게 나타나고 있는 요인으로 작용한 것으로 판단된다. 그러나 중금속 흡착 경향은 위의 경향과 다르게 보고된 바<sup>4,12,27)</sup>도 있어 피흡착체의 종류에 따라서도 다소 차이가 있는 것으로 보이며, 이와 같은 중금속

흡착능은 중금속 이온의 반경 및 사용된 중금속 화합물의 용해도 특성 등의 일정한 경향보다는 중금속 용액의 화학적 조성, 이온의 세기, 섬유와의 결합력 등의 여러 복합 요인에 의해 다양하게 나타날 수 있으므로 다양한 금속 이온들에 대한 체계적 연구가 더욱 필요할 것으로 여겨진다.

Fig.3과 Fig.4는 위의 중금속 농도별 흡착량에 대한 단순 퍼센트 흡착률을 나타낸 것으로 음이온화제 처리 면직물의 경우 미처리 면직물에 비하여 전체적으로 중금속 이온의 흡착률은 크게 증가되었으며 각 중금속 이온의 농도가 증가할수록 중금속의 흡착률은 점차 감소하고 있다. 이것은 중금속 이온 용액의 농도가 증가함에 따라 면직물의 단위 흡착체당 금속이온의 흡착량은 점차 증가하나 섬유상의 흡착좌석이 제한되므로 전체적으로 중금속 이온의 흡착률은 당연히 감소하는 것으로 나타난다.

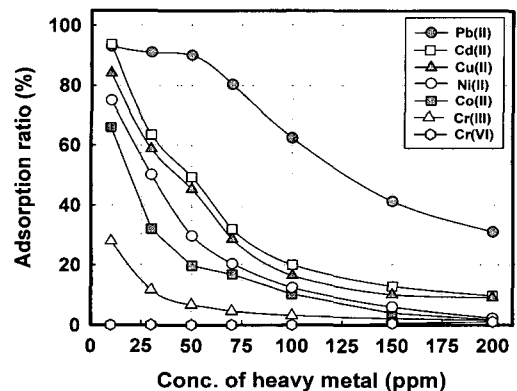


Fig. 3. Effect of concentration for the adsorption ratio of heavy metal ions on the control cotton.

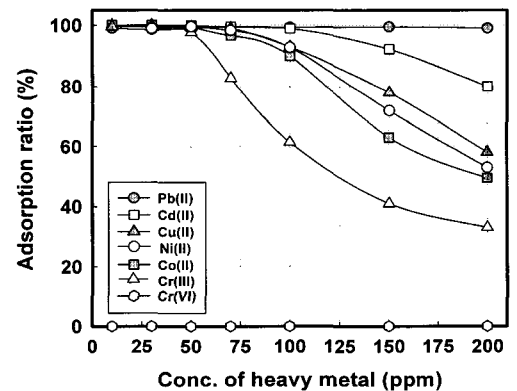


Fig. 4. Effect of concentration for the adsorption ratio of heavy metal ions on the anionic agent treated cotton.

음이온화제 미처리 면직물의 경우는 Pb(II)의 경우 이외에 10ppm 이상의 농도에서 중금속 처리농도가 증가할수록 중금속 흡착률이 급격히 감소하고 있어 100ppm이상의 고농도에서 20%이하의 낮은 흡착률을 보이고 있다. 음이온화제 처리된 면직물의 경우는 중금속 이온의 농도가 증가할수록 중금속 흡착률이 완만하게 감소하거나 거의 감소하지 않고 있으며 특히, Pb(II)와 Cd(II)는 전체 농도에서 각각 99% 이상과 80%이상의 매우 높은 흡착률을 보이고 있다.

100ppm의 중금속 농도에서는 Cr(III)와 Cr(VI)을 제외한 대부분 중금속 이온은 90%이상의 우수한 흡착률을 나타내고 있으며 200ppm에서도 Cu(II), Ni(II), Co(II)은 최소 50%이상의 비교적 높은 흡착률을 보이고 있다.

위에서 알 수 있는 바와 같이 면직물 자체만의 중금속 흡착능은 매우 미미하여 용액상의 중금속 제거능력이 거의 없으나, 음이온화제를 처리한 면직물은 섬유 표면에 부여된 다수의 음이온기(SO<sub>3</sub>)와의 정전기적 인력에 의해 음이온화제 미처리 면직물에 비하여 전체적인 농도조건에서 양이온성을 띠는 대부분의 중금속 이온의 면섬유 g당 흡착량이 크게 증가됨을 확인할 수 있었다. 따라서 음이온화제 처리된 면직물의 중금속 흡착특성과 섬유상 처리의 용이성 등을 고려할 때 음이온화제 처리된 면직물은 중금속 흡착포로서 유용하게 적용할 수 있을 것으로 보인다.

3.3. 세탁 후 중금속 흡착경향의 변화

섬유상에 단순히 흡착된 중금속 이온의 수세, 세탁과정 중 수용액상에서의 탈착여부를 알아보기 위하여 음이온화제 처리 면직물과 미처리 면직물을 각 농도별 중금속 용액상에 처리한 후 각각 소핑 및 냉수세 처리하였다. 이때 중금속 처리 후의 잔욕 및 소핑, 수세 후의 잔욕을 모두 회수하였으며, 모든 잔욕 중의 중금속 농도를 측정하여 계산한 값으로부터 중금속 농도에 따른 섬유상의 중금속 흡착률을 구하여 Fig.5와 Fig.6에 비교하여 나타내었다.

그 결과 소핑, 수세 처리된 각 중금속 처리 면직물들의 중금속 농도별 흡착률은 앞서 언급된 Fig.3~4의 중금속을 섬유상에 흡착시킨 후 소핑, 수세처리를 하지 않았을 경우와 비교하여 부분적으로 5%~7% 내외의 감소율을 보이고 있다. 이러한 흡착률의 감소는 단순 흡착된 중금속 이온들이 소핑, 수세 과정에서 일부 탈락된 것이 주요한 요인인 것으로 보인다. 한편, 미처리 면직물의 경우는 중금속 이온이 섬유상에 주로 단순 표면 흡착됨에 따라 반복적인 소핑 및 수세과정에 의해서 중금속 이온의 탈락이

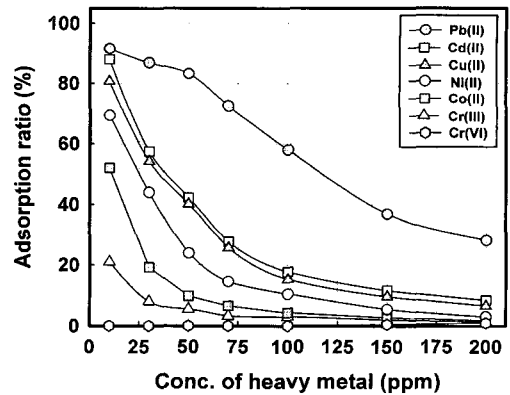


Fig. 5. Adsorption ratio of heavy metal ions on the control cotton after washing and soaping.

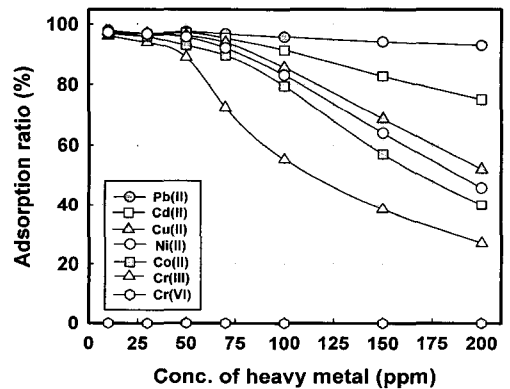


Fig. 6. Adsorption ratio of heavy metal ions on the anionic agent treated cotton after washing and soaping.

계속해서 진행될 것으로 보이며, 음이온화제 처리 면직물의 경우는 중금속 이온이 섬유상에 주로 정전기적 인력에 의해 보다 견고히 결합되어 있으므로 반복적인 소핑 및 수세과정에 의해서도 일부 단순흡착된 중금속 이온들을 제외하면 중금속 이온의 탈락은 거의 진행되지 않을 것으로 보인다.

3.4. 중금속 용액의 pH에 따른 흡착특성

Fig.7과 Fig.8은 중금속 농도를 200ppm으로 고정하고 음이온화제 처리 전, 후 각 면직물에 대한 중금속 용액의 pH별 흡착률을 나타낸 것이다. 그 결과, 각 pH별 중금속 용액에서 음이온화제 처리한 면직물의 경우는 미처리 면직물에 비하여 중금속 이온의 흡착률이 전체적으로 크게 증가하였으며, 위에서 언급된 중금속 흡착경향과 마찬가지로 Pb(II)와 Cd(II)의 흡

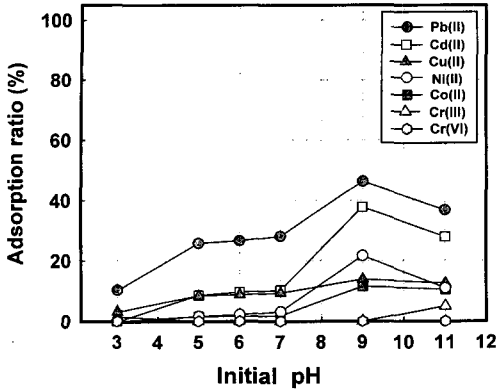


Fig. 7. Effect of pH for the adsorption ratio of heavy metal ions on the control cotton.

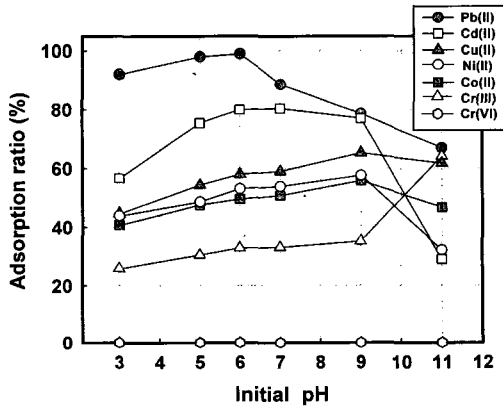


Fig. 8. Effect of pH for the adsorption ratio of heavy metal ions on the anionic agent treated cotton.

착성이 가장 우수하게 나타났고 Cr(III)의 흡착성은 다소 낮게 나타나고 있으며, Cr(VI)의 경우는 용액상의 pH 조건에 상관없이 모든 면직물에 대하여 흡착이 거의 이루어지지 않고 있다.

음이온화제 처리 및 미처리 면직물의 각 중금속 용액상에서의 pH별 흡착특성을 살펴보면, 대부분의 중금속 이온들은 pH 3의 산성영역에서는 비교적 낮은 흡착성을 나타내다가 약산성, 중성영역에서는 다소 높아져 pH 5~7 범위 내에서는 각 중금속 별로 거의 비슷한 흡착성을 보이고 있다. pH 7 이상의 약알칼리 영역에서는 음이온화제가 처리된 면직물에서의 Pb(II)와 Cd(II)를 제외하고는 대부분 중금속 이온의 흡착성이 더욱 증가하여 pH 9에서 가장 높은 흡착성을 나타내지만 그 이상의 알칼리 영역에서는 흡착성이 급격히 감소하고 있다.

여기서 음이온화제 처리된 면직물의 경우 pH 5 이하의 산성영역에서는 용액 중 수소이온 농도가 증가하여 수소이온들이 섬유상의 음이온기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 주변에 접근하여 이온반발에 의해 양이온성을 띠는 중금속이온의 흡착을 방해함에 따라 중금속 흡착성이 다소 낮게 나타나는 것으로 보인다. pH가 증가함에 따라 수소이온에 의한 블로킹 현상이 현저하게 낮아져 중금속의 흡착을 원활하게 하여 중금속 이온의 흡착성이 다소 증가하나, pH 11의 강알칼리 영역에서 중금속 흡착성의 뚜렷한 감소는 양이온성의 중금속 이온이 수용액 내에 과량 존재하는 수산화 이온과 결합하여 수산화물 침전현상이 발생하기 때문으로 판단된다. 그리고 음이온화제 미처리 면직물에 대한 각 중금속의 pH별 흡착 역시 단순 표면흡착으로 인하여 섬유상에 흡착되는 절대량은 적으나 흡착경향은 음이온화제 처리 면직물과 비슷하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

한편, Pb(II)의 경우는 pH 6 이상의 수용액에서 서서히 침전현상이 일어나므로 그 이상의 pH영역에서는 모든 면직물 대하여 Pb(II)의 흡착능이 저하할 것으로 생각된다. 음이온화제 처리 면직물의 경우 pH 7 이상의 알칼리 영역에서 Pb(II)의 흡착성이 당연히 감소하고 있으나 미처리 면직물의 경우는 오히려 pH 7~9의 약알칼리에서 흡착성이 증가하는 경향을 나타내며 pH 11의 강알칼리 영역에 도달해서야 뚜렷한 침전현상으로 인하여 흡착성이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 모든 경우에 pH 7 이상의 영역에서 Pb(II)의 침전현상이 일어남에도 불구하고 Pb(II) 이온은 pH 7~9의 수용액 상에서 음이온화제 미처리 면직물에 대하여 용액상 보다 섬유상으로 이동하려는 경향이 강하여, pH 7~9의 같은 pH영역에서 음이온화제 처리 면직물과 비교해 Pb(II)의 흡착 절대량은 절반 이상으로 적으나 미처리 면직물 내의 다른 pH 영역에서보다는 pH 9에서 흡착능이 높게 나타난 것으로 여겨진다. 음이온화제 처리포의 경우는 원래 Pb(II)가 흡착되는 절대량은 많으나 침전경향이 강해 처리포 내의 다른 pH의 경우보다 흡착성은 더욱 낮게 나타나고 있다.

Cr(III)은 모든 pH영역에서 침전현상이 일어나지 않아 알칼리로 갈수록 유효 음이온기의 증가로 흡착성이 점차 증가하고 있다. 이처럼 각 pH에 따라 중금속 흡착특성이 차이나는 것은 각 중금속의 화학종이 수용액의 특성에 따라 용액상에 존재하는 형태가 다양<sup>11)</sup>하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 대부분의 중금속 이온은 pH 9에서 가장 높은 흡착성을 나타내었으나 Pb(II)와 Cd(II) 등의 일부 중금

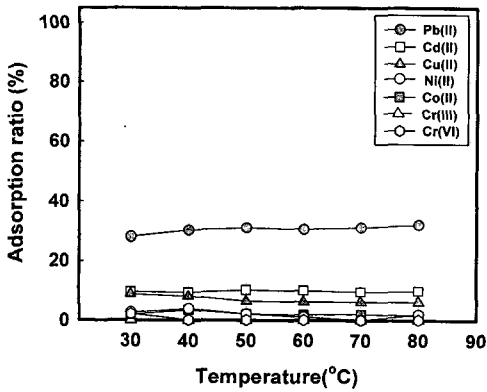


Fig. 9. Effect of temperature for the adsorption ratio of heavy metal ions on the control cotton.

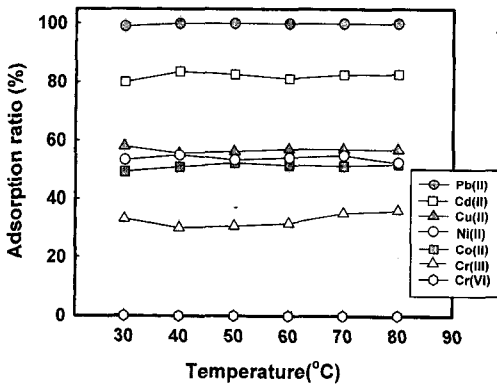


Fig. 10. Effect of temperature for the adsorption ratio of heavy metal ions on the anionic agent treated cotton.

속 이온은 pH 7 이상의 영역에서부터 침전현상이 발생하여 섬유상의 흡착성이 급격히 감소되므로 모든 중금속 용액상의 pH 처리조건은 pH 6이 가장 적당할 것으로 보인다.

### 3.5. 처리 온도에 따른 중금속 이온의 흡착특성

Fig.9와 Fig.10은 pH 6의 조건에서 중금속의 농도를 200ppm으로 고정하고 음이온화제 처리 면직물 및 미처리 면직물에 대한 각 중금속 이온의 온도별 흡착률을 나타낸 것이다. 모든 온도에서 음이온화제 처리 면직물은 미처리 면직물에 비하여 중금속 흡착성이 높게 나타나고 있으며 각 면직물 내에서의 온도별 흡착률은 큰 차이를 보이지 않고 있다.

일반적으로 흡착현상은 열역학적으로 볼 때 저온일수록 유리한 경향을 나타내는데 본 연구에서는

처리온도가 높아도 중금속 흡착이 잘 이루어짐을 알 수 있다. 이것은 금속이온의 분자가 다소 작으므로 섬유상에 용이하게 흡착 가능하여 처리온도의 영향을 그다지 받지 않는 것으로 보이며, 이러한 현상으로 미루어 볼 때 상온에서 중금속 흡착이 충분히 가능하므로 오염된 수질 중의 중금속을 제거하는 중금속 흡착포로서 활용 가능할 것으로 여겨진다.

### 3.6. 반응시간에 따른 중금속 이온의 흡착특성

Fig.11은 음이온화제 처리 면직물에 대하여 각 중금속 용액 농도 200ppm, pH 6의 조건에서 처리 시간에 따른 중금속 이온의 흡착률을 나타낸 것으로 Cr(III), Co(II), Cu(II) 및 Ni(II) 중금속들은 10분 이내에 급속히 흡착하여 일정한 평형농도에 도달해 용액 중 중금속의 빠른 제거속도를 나타내었으며, Pb(II)와 Cd(II) 중금속은 30분 이내에 모든 흡착이 최종 평형에 도달하였다. 중금속 흡착속서는 시간에 관계없이 앞서 언급된 바와 같이 Pb(II)가 가장 높은 흡착능을 보여 99% 이상의 흡착률을 나타내었으며 Cr(III)이 비교적 낮은 흡착능을 나타내고 있다.

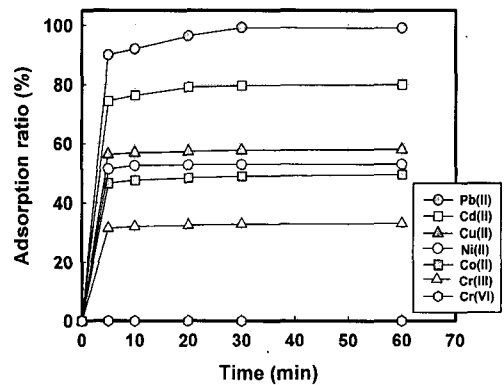


Fig. 11. Effect of reaction time for the adsorption ratio of heavy metal ions on the anionic agent treated cotton.

## 4. 결 론

본 연구에서는 디클로로트리아진환을 가지는 반응형 음이온화제를 합성하고 이를 면직물에 처리하여 음이온화된 면직물에 대한 Pb(II), Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) 및 Cr(VI)의 중금속 이온의 흡착특성을 각 조건별로 조사하였다.

그 결과, 음이온화제 미처리 면직물과 비교해 음



이온화제 처리한 면직물의 경우는 대부분의 중금속 용액 내에서 중금속 이온의 흡착성이 매우 크게 증가하였으며, 중금속 종류별 흡착경향은 전체적으로  $Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) \geq Ni(II) \geq Co(II) > Cr(III) \gg Cr(VI)$  순으로 나타났다.

중금속 농도별 흡착특성에서 농도가 증가할수록  $Pb(II)$ 와  $Cd(II)$ 의 흡착량은 지속적으로 증가하여 음이온화제 처리 면직물의 경우 200ppm에서도 각각 99% 및 80%이상의 흡착률을 나타내었다. 그 외 대부분 중금속들의 흡착량은 완만히 증가하다 100ppm 부근에서 거의 평형에 도달하였다.

중금속 흡착성에 대한 pH의 영향을 살펴보면, 전체적으로 pH가 증가할수록 중금속의 흡착성이 다소 높게 나타났으나  $Pb(II)$ 와  $Cd(II)$ 의 일부 중금속 이온은 pH 7 이상의 영역에서부터 침전현상이 발생하여 섬유상의 흡착성이 급격히 감소되므로 모든 중금속 용액상의 pH 처리조건은 pH 6이 가장 적당할 것으로 보인다.

각 면직물의 온도별 흡착성은 대부분의 중금속에서 큰 차이가 나지 않아 상온에서도 충분히 흡착 가능하였으며, 처리시간 10~30분 이내에 대부분 흡착평형에 도달하였다.

## 5. 참고 문헌

- Pawan Kumar and S. S. Dara, Utilisation of agricultural wastes for decontaminating industrial-/domestic wastewaters from toxic metals, *Agricultural Wastes*, **4**, 213-223(1982). 2) 정문식, 구성희, "환경 위생학", 신광출판사, pp.188~200(1984).
- Karthikeyan, K. G., Elliott, H. A. and Chorover, J., Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**(1), 72~78(1999).
- J. T. Kang and G. H. Jeong, The Removal of heavy metals in aqueous solution by hydroxyapatite, *J. of the Korean Environmental Sci. Soc.*, **9**(4), 325~330(2000).
- Crist, R. H., Martin, J. R., Chonko, J. and Crist, D. R., Uptake of metals on feat moss-an ion exchange process, *Environmental. Sci. Technol.*, **30**(8), 2456~2461(1996).
- D. W. Jeon and H. J. Lee, A study on the effect of appearance of chelate resin matrix and its chemical composition on the adsorption ability of heavy metal ions(II), *J. of the Korean Soc. of Textile Engineers and Chemists*, **25**(4), 14~23(1988).
- S. K. Kam, D. S. Kim and M. G. Lee, Comparison of removal performances of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites, *J. of the Korean Environmental Sci. Soc.*, **8**(3), 399~409(1999).
- Y. G. Jeong, B. H. Min and J. H. Park, A Study on the Removal of Heavy Metals by Microorganism in the Biological Wastewater Treatment, *Korean Society of Civil Engineers*, **10**(2), 137~145(1990).
- 安準相, 微生物을 이용한 廢水 處理, *微生物과 産業 韓國微生物學會*, **16**(3), 56-62(1990).
- H. K. An, B. Y. Park and D. S. Kim, The removal of heavy metals by crab shell in aqueous solution, *J. of the Korean Environmental Sci. Soci.*, **9**(5), 409~414(2000).
- S. H. Kwon, G. W. Kim, M. S. Jang and J. K. Ryu, Adsorption of heavy metal ions(Cadmium etc.) using chitosan bead, *Korea J. Sanitation*, **11**(3), 21~27(1996).
- J. S. Lee, S. I. Hong and D. W. Jeon, Synthesis of crosslinked chitosan phosphate and its metal ion adsorption characteristics(II), *J. of the Korean Fiber Soc.*, **31**(12), 976~982(1994).
- Kazuto Seki, Naoto Saito, Kaneyuki Yoshida and Masakazu Aoyama, Adsorption of heavy metal ions by coniferous barks, *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.*, **6**(5), 10~16(1992).
- Young-Gil Chin, "Adsorption characteristics of heavy metal ions onto acrylic fibers treated with hydroxylamine", Dept. of Textile Eng., Graduate School, Pusan National University(1990).
- 임정목, "개질 Poly(Ethylene Terephthalate)(MPET)를 이용한 중금속 Ion의 흡착 특성", 성균관대학교 대학원 공학석사학위 논문(1994).
- S. P. Mun, Y. B. Han and J. M. Rhee, Preparation of uranium and heavy metal ion adsorbents from cotton-knit-waste(II) : Adsorption properties of amidoximated cotton waste for uranium and heavy metal ion, *J. of the Korean Fiber Soc.*, **34**(7), 466~472(1997).
- Hyong-Tae Kim, "The removal of heavy metal ions from aqueous solution with insoluble cellulose xanthate", Dept. of Chemical Eng., Graduate School, Myong-Ji University(1997).
- Nakamura, S. and Sanada, N., Preparation of cellulose derivatives with long alkylamino groups in the side chains and their adsorption behavior of heavy

- metal ions, *Sen-i Gakkaishi*, **53**(10), 467(1997).
18. Soo-beom Shin, "A Study on cellulose derivatives containing cysteine residues and their adsorption of metal ions", Dept. of Textile Eng., Graduate School, Pusan National University(2002).
  19. T. K. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim, and Y. A. Son, The synthesis of reactive dichloro-s-triazinyl anionic agent for cellulose fibers and its application, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**(5), 294-300(2003).
  20. T. K. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim, and Y. A. Son, Dyeability Improvement of Berberine Colorant by Electrostatic Attractive Force of a Reactive Anionic Agent, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**(6), 405-412(2003).
  21. 김학제 외 3인, "최신 이화학 대사전", 법경출판사, pp.1183-1184(2001).
  22. 전무진, 정영근, 최진호, "무기화학", 법한서적주식회사, pp.721-728(1996).
  23. Andreas Leusch, Zdenek R. Holan and Bohumil Volesky, Biosorption of heavy metals(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **62**, 279-288(1995).
  24. David R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 4-1~96(2001).
  25. Y. S. Park, N. C. Baik and H. S. Park, Heavy metal adsorption rates of the roasted barley by the changing of pH and reaction time, *J. Korea Soc. of Environmental Administration*, **5**(2), 437-445(1999).
  26. Joseph M. Brady and John M. Tobin, Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme Microb. Technol.*, **17**, 791-79(1995).